

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-31416

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 B 1/20

H 0 1 B 1/20

A

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/004

5 0 1

5 0 1

5 1 1

5 1 1

7/027

7/027

7/028

7/028

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-163173
(62) 分割の表示 特願平5-9270の分割
(22) 出願日 平成5年(1993) 1月22日

(31) 優先権主張番号 特願平4-11146
(32) 優先日 平4(1992) 1月24日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 正木 孝樹
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 芳村 亜紀子
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 野村 秀史
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 感光性導電ペースト

(57) 【要約】

【課題】微細パターンの形成が可能で、かつ低抵抗な回路パターンを与える感光性導電ペーストを提供する。

【解決手段】(a) Au、Ag、PdおよびPtの群から選ばれる少なくとも1種を含む導電性粉末、(b) 酸価が40~200のアクリル系共重合体、(c) 光反応性化合物、および(d) 光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性導電ペーストによって達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) Au、Ag、PdおよびPtの群から選ばれる少なくとも1種を含む導電性粉末、(b) 酸価が40~200のアクリル系共重合体、(c) 光反応性化合物、および(d) 光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性導電ペースト。

【請求項2】ガラスフリットを含有することを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセラミックス回路基板上に導体パターンを形成するための感光性導電ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高集積化したLSIや各種の電子部品を多数搭載するための多層基板においては、小型化や高密度化、高精細化、高信頼性の要求が高まっている。とくに導体回路パターン(信号層、電源層を含む。)の微細化は小型化、高密度化には不可欠な要求として各種の方法が提案されている。

【0003】代表的な方法としては、薄膜法、メッキ法および厚膜法がある。薄膜法はスパッター、蒸着などで成膜し、ホトリソグラフィ技術を適用することによって解像度20 μ mまでの高精細化が可能であるが、この方法による導体皮膜は膜厚を厚くするには長時間を必要とするなどの限界があるため薄い膜しか得られず、その結果回路としてのインピーダンスが高くなるという欠点がある。また、メッキ法では焼成工程において抵抗体などの厚膜受動素子の形成が困難であるという問題がある。

【0004】一方、厚膜法ではスクリーン印刷法で成膜される。しかしながら印刷法ではスクリーン性能、スクイーズ硬さ、印刷速度、分散性などの最適化を図っても導体パターンの幅を100 μ m程度までしか細くすることができず、ファインパターン化には限界があった。

【0005】こうした中で印刷法の欠点を改良するため、特開昭63-292504号、特開平2-268870号、特開平3-171690号および特開平3-180092号公報に記載されているように、導体ペーストの組成を検討したもの、感光性樹脂を添加し、ホトリソグラフィによりファインパターン化を図ったものおよび金属粉末の粒子径の最適化を検討したものが提案されているが、微細パターンの形成と低抵抗化とを同時に満足するには充分でなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、微細パターンの形成が可能で、かつ低抵抗な回路パターンを与える感光性導電ペーストを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、(a) Au、Ag、PdおよびPtの群から選ばれる少なくと

も1種を含む導電性粉末、(b) 酸価が40~200のアクリル系共重合体、(c) 光反応性化合物、および(d) 光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性導電ペーストによって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明は導電ペーストに感光性を付与したものであり、これを使用すると、ホトリソグラフィ技術を用いて厚膜導体回路パターンが微細に、しかも低抵抗な導体膜を効率よく形成できるものである。

10

【0009】本発明において使用される導電性粉末はAu、Ag、PdおよびPtの群から選ばれる少なくとも1種を含むもので、高周波での伝達損失を低減するため低抵抗の導体粉末が使用される。Au、Ag、PdおよびPtはそれぞれ単独または混合粉末として用いることができる。例えばAg(30-80)-Pd(70-20)、Ag(40-70)-Pd(60-10)-Pt(5-20)、Ag(30-80)-Pd(60-10)-Cr(5-15)、Pt(20-40)-Au(60-40)-Pd(20)、Au(75-80)-Pt(25-20)、Au(60-80)-Pd(40-20)、Ag(40-95)-Pt(60-5)、Pt(60-90)-Rh(40-10)(以上()内は重量%を表す)などの2元系あるいは3元系の混合貴金属粉末が用いられる。上記の中でCrやRhを添加したものは高温特性を向上できる点で好ましい。

20

【0010】これらの貴金属導電性粉末の平均粒子径は0.5~5 μ mが好ましい。粒子径が0.5 μ m未満と小さくなると紫外線の露光時に光が印刷後の膜中をスムーズに透過せず、導体の線幅60 μ m以下の微細パターンの形成が困難となる。また粒子径が5 μ mを越えて大きくなると印刷後の回路パターンの表面が粗くなり、パターン精度が低下し、ノイズ発生の原因になる。また、比表面積が0.1~3 m^2/g の導電性粉末が好ましく用いられる。比表面積が0.1 m^2/g 未満の場合は、回路パターンの精度が低下する。また、3 m^2/g を越えると粉末の表面積が大きくなり過ぎて紫外線が散乱され、露光が充分行われずパターン精度が低下する。

30

【0011】貴金属導電性粉末の形状としては、フレーク(板、円錐、棒)状や球状のものが使用できるが、凝集がない点から球状であることが好ましい。球状であると露光時に紫外線の散乱が少ないので高精度のパターンが得られ、照射エネルギーが少なく済む。

40

【0012】微細パターンの形成や低抵抗化を満足するのにより好ましい導電性粉末の範囲がある。すなわち導体パターンを印刷後、紫外線露光時に光が散乱せずに十分に透過し、有効に作用して現像後10~40 μ mの微細回路パターンを得るためには、導電性粉末の粒子径が1~4 μ mであり、かつ比表面積が0.1~1.5 m^2/g であることが好ましい。より好ましくは粒子径が

50

0.8~4 μm 、比表面積が0.15~0.8 m^2/g である。この範囲にあると現像時において未露光部分における導体膜の残膜の発生が全くなり、高精度な回路パターンが得られる。

【0013】本発明において使用されるアクリル系共重合体は、ポリマーバインダー成分であり、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物を共重合させることによって製造することができる。

【0014】不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。一方、エチレン性不飽和化合物の具体的な例としては、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルメタアクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、*n*-ペンチルメタアクリレート、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレンなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらのアクリル系主鎖ポリマーの主重合成分として前記のエチレン性不飽和化合物の中から少なくともメタアクリル酸メチルを含むことによって熱分解性の良好な共重合体を得ることができる。

【0015】以上に示したポリマーバインダーに対して、エチレン性不飽和基を側鎖に付加させることによって、感光性ポリマーとして用いることができる。側鎖のエチレン性不飽和基としてはビニル基、アリル基、アクリル基、メタアクリル基などがあげられる。このような側鎖を該アクリル系共重合体に付加させる方法としては、アクリル系共重合体中のカルボキシル基にグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物やクロライドアクリレート化合物を付加反応させて作る方法がある。

【0016】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -グリシジリエチルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル、イソクロトン酸グリシジルエーテルが挙げられる。また、クロライドアクリレート化合物としては、クロライドアクリレート、クロライドメタアクリレート、アリルクロライドなどが挙げられる。また、これらのエチレン性不飽和化合物あるいはクロライドアクリレート化合物の付加量としては、アクリル系共重合体中のカルボキシル基に対して0.05~0.8モル当量が望ましく、さらに好ましくは0.1~0.6モル当量である。付加量が0.05モル当量未満では現像許容幅が狭いうえ、パターンエッジの切れ

が悪くなりやすく、また付加量が0.8モル当量より大きい場合は、未露光部の現像液溶解性が低下したり、塗布膜の硬度が低くなる。

【0017】このようなアクリル系共重合体の酸価(AV)は40~200が好ましく、より好ましくは60~160である。さらに好ましくは80~140の範囲である。酸価が40未満であると未露光部の現像液に対する溶解性が低下したり、塗布膜の硬度が低下する。また、酸価が200をこえると現像許容幅が狭い上、パターンエッジの切れが悪くなる。

【0018】本発明における感光性導電ペースト中には、ポリマーバインダー成分として上記のアクリル系共重合体以外の感光性ポリマーや非感光性のポリマーを含有することができる。感光性ポリマーとしては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、1分子に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマーやオリゴマーを適当なポリマーバインダーと混合したもの、芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を適当なポリマーバインダーと混合したもの、既存の高分子に感光性の基をペンダントさせることにより得られる感光性高分子あるいはそれを改質したもの、ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるものなど、光可溶化型のものとして、ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアド類などを適当なポリマーバインダーと混合したもの、キノンジアド類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノノン-1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステルなどがあげられる。感光性ポリマーバインダー成分中に含まれる側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体の割合は少なくとも5重量%以上が好ましく、さらに好ましくは20重量%以上である。該アクリル系共重合体の含有量が5重量%未満では現像許容幅の拡大効果が小さいうえ、現像性が低下しやすくエッジ部の尖鋭なパターンを作り難いため好ましくない。

【0019】非感光性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタアクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタアクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタアクリレート樹脂などがあげられる。

【0020】本発明で使用される光反応性化合物としては、光反応性を有する炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物を用いることができ、その具体的な例としてアリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレー

ト、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロベンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシシクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパンテトラアクリレートおよび上記のアクリレートをメタクリレートに変えたもの、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種または2種以上の混合物、またはその他の化合物との混合物などを使用することができる。

【0021】本発明で使用する光重合開始剤の具体的な例として、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、 α -アミノ・アセトフェノン、4, 4-ジシクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*tert*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジル-メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロロアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2, 6-ビス(*p*-アジド

ベンジリデン)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1, 2-ブタジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ミヒラケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホンクロライド、キノリンスルホンクロライド、*N*-フェニルチオアクリドン、4, 4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン、エオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどが挙げられる。本発明ではこれらの光重合開始剤を1種または2種以上使用することができる。

【0022】側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体は、光反応性化合物に対して、重量比で0.1~5倍量の範囲で用いることが好ましい。より好ましくは、0.3~3倍量である。該アクリル系共重合体の量が少なすぎると、ペーストの粘度が小さくなり、ペースト中での分散の均一性が低下するおそれがある。一方、アクリル系共重合体の量が多すぎれば、未露光部の現像液への溶解性が不良となる。

【0023】さらに、光重合開始剤は、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物の和に対して、通常0.1~30重量%、より好ましくは、2~25重量%用いられる。光重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0024】本発明においては、感光性導電ペースト中に、さらにガラスフリットを含有することが好ましい。ガラスフリットは導電性粉末を焼結するための焼結助剤としての働きや導体抵抗を下げる効果を有する。ガラスフリットのガラス転移温度(*T_g*)およびガラス軟化点(*T_s*)は低いほうが好ましく、それぞれ300~500℃、350~450℃であるのがよい。より好ましくは*T_g*が350~450℃にあるのがよい。*T_g*が低すぎるとポリマーバインダーやモノマーなどの有機成分が蒸発する前に焼結が始まるので好ましくない。*T_g*が500℃を超えるガラスフリットでは800℃以下の温度で焼結を行なったときにセラミックス基板との接着性が劣る結果となるので好ましくない。

【0025】ガラスフリットとしては、ガラス系のものや結晶化ガラスが使用できるが、フリットの組成がSi

O_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 および Li_2O をそれぞれ1～50重量%含有し、これら以外に Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 BaO 、 TiO_2 、あるいは ZnO などを0.5～3重量%の範囲で加減したものが、熱膨張係数や融点の調整をより容易にすることができるので好ましい。さらに好ましいのは SiO_2 を10～40重量%、 ZrO_2 を2～25重量%、 B_2O_3 を20～40重量%、 BaO を1～40重量%および Li_2O を1～10重量%含有するものであり、この組成をとることにより、熱膨張係数や融点の調整をより容易に行なうことができる。また、ガラス相には、0.2重量%以上の PbO や CdO を含まないことが好ましい。ガラスフリットの粒子径としては、微粒子であればあるほど低温で融解するので好ましい。特に、50%径が0.6～3 μm の範囲、90%径が1～4 μm の範囲にあるものは、低温で融解しセラミックス基板上に強固に接着するので好ましい。

【0026】感光性導電ペースト中のガラスフリットの含有量としては、導電性粉末、ポリマバインダーおよびモノマの和に対して5重量%以下であることが好ましい。より好ましくは3.5重量%以下である。とくに高周波の伝達損失を低減するために導体膜の低抵抗化を図るにはガラスフリットの量を下げる必要がある。すなわち、ガラスフリットは電気絶縁性であるので含有量が5重量%を越えると導体膜の抵抗が増大するので好ましくない。

【0027】またセラミックス多層基板に用いるセラミックス・グリーンシートに印刷して内層導体回路や電源層に用いる場合は、特に低抵抗を得る目的でガラスフリットの量が2重量%以下であることが好ましい。またセラミックス基板の表層部の導体膜として強固な接着力が必要な場合は、ガラスフリットを1～5重量%添加すると好ましい。1重量%未満ではガラスフリット添加の効果が少なく強固な接着力が得られにくい。

【0028】本発明において上記のガラスフリットに加えて、金属酸化物を添加することも好ましく行われる。金属酸化物は導電性粉末が焼結時に異常粒子成長するのを回避したり、焼結を遅らせるなど、いわゆる焼結助剤として有効に作用し、その結果、導体膜とセラミックス基板との接着力をあげるという効果を有する。具体的には、 Cu 、 Cr 、 Mo 、 Al または Ni などの金属の金属酸化物などが使用できる。金属酸化物は電気的に絶縁物として作用するので添加量は少ない方がよく、導電性粉末、ポリマバインダー、モノマ、ガラスフリットおよび金属酸化物（両者を含めて無機バインダーという）の総和に対して3重量%以下であることが好ましい。3重量%を越えると導体膜の電気抵抗が増加するのでよくない。また、金属酸化物と金属を併用することも好ましく行われる。

【0029】本発明において使用可能な増感剤として

は、例えば、2, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)- p -ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、 p -ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、 p -ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p -ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、 N -フェニル- N -エチルエタノールアミン、 N -フェニルエタノールアミン、 N -トリルジエタノールアミン、 N -フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオ-テトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。

【0030】増感剤を本発明の導電性ペーストに添加する場合、その添加量は側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物の総和に対して通常0.1～20重量%、より好ましくは0.5～10重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0031】本発明の導電性ペーストにおいて保存時の熱安定性を向上させるため、熱重合禁止剤を添加すると良い。熱重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、 N -ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、 p - t -ブチルカテコール、 N -フェニルナフチルアミン、2, 6-ジ- t -ブチル- p -メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。熱重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性重合性化合物の和に対し、通常、0.1～20重量%、より好ましくは、0.5～10重量%である。熱重合禁止剤の量が少なすぎる場合は、保存時の熱的な安定性を向上させる効果が発揮されず、熱重合禁止剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0032】可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコールおよびグリセリンなどが用いられる。

【0033】また本発明の導電性ペーストには保存時に

におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために酸化防止剤を添加できる。酸化防止剤の具体的な例として2, 6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*tert*-4-エチルフェノール、2, 2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4, 4-ビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3, 3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-*tert*-ブチルフェニル)ブチリクアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、導電性粉末、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応重合性化合物、ガラスフリットおよび光重合開始剤の総和に対して0.01~5重量%、より好ましくは0.1~1重量%である。酸化防止剤の量が少なければ保存時のアクリル系共重合体の酸化を防ぐ効果が得られず、酸化防止剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0034】感光性導電ペーストの組成としては、次の範囲で選択するのが好ましい。

【0035】

(A) 導電性粉末 ; 75~92重量%

(B) 側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物 ; 25~8重量%

(C) 光重合開始剤 ; 上記(B)成分の総和に対して2~25重量%

(D) ガラスフリットと金属酸化物 ; (A)~(D)の総和に対して0~5重量%

上記においてより好ましくは導電性粉末と上記(B)成分の組成はそれぞれ80~89重量%および20~11重量%である。この範囲にあると露光時において紫外線が良く透過し、光硬化の機能が十分発揮され、現像時における露光部の膜強度が高くなる。この結果、回路パターンの信頼性が一段と向上する。またポリマ、モノマーの量がこの範囲にあると焼成後の導体膜の比抵抗が低くなり、高周波の伝達損失が低下するという問題もなくなる。また膜が緻密になり、高強度の膜が得られる。

【0036】本発明の導電ペーストは、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光重合開始剤を光反応性化合物に溶解し、この溶液に導電性粉末を分散させることによって製造することができる。アクリル系共重合体と光重合開始剤が光反応性化合物に溶解しない場合、あるいは溶液の粘度を調整したい場合には、該アクリル系共重合体、光重合開始剤及

び光反応性化合物の混合溶液を溶解可能な有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、 γ -ブチロラクトンなどがあげられる。これらの有機溶媒は、単独であるいは二種以上併用して用いられる。

10 【0037】さらに必要に応じて増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、酸化防止剤、分散剤、安定化剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤を添加し、混合物のスラリーとする。所定の組成となるように調合されたスラリーを3本ローラや混練機で均質に分散し、ペーストを作製する。

【0038】ペーストの粘度は導電性粉末、有機溶媒およびガラスフリットの組成、可塑剤、沈殿防止剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は、通常、2000~20万cps(センチ・ポイズ)である。例えば基板への塗布をスピンコート法で行なう場合は、2000~5000cpsが好ましい。焼結したセラミックス基板にスクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10~40 μ mを得るには、2万~20万cpsが好ましい。またグリーンシートに塗布する場合は、粘度は5万~20万cpsが好ましい。これは低粘度であるとペーストをグリーンシートに印刷・露光後、現像時にグリーンシートの内部に、導電性粉末が浸透するため本発明の微細なパターンを得るのが難しくなるからである。

【0039】次に、感光性導電ペーストを用いて回路パターンを形成する方法について説明する。

30 【0040】まず、感光性導電ペーストをセラミックス・グリーンシート、600℃以上の耐熱性ガラスあるいは焼結後のセラミック基板にスクリーン印刷法で塗布する。印刷厚みはスクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を調整することによって任意に制御できるが、通常、5~150 μ mである。5 μ m未満の膜厚を均質に作製することは困難であり、また150 μ mを越えると紫外線露光において透過が難しくなるのでパターン精度が低下する。本発明の感光性導電ペーストの場合、露光・現像が微細にできる好ましい厚みの範囲は8~40 μ mである。8 μ m未満になると印刷法では均質な厚みを得ることが難しくなる。また40 μ mを越えると回路パターン精度が低下し、線幅/線間隔が60 μ m/60 μ m以下のパターンが得られにくくなる。

【0041】なお、導電性ペーストをガラスやセラミックスの基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うとよい。表面処理は、表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後に80~140℃で10~60分間乾燥することによって容易に行なうことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロシラ

ン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリスー（２－メトキシエトキシ）ビニルシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシランなど、あるいは有機金属、例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどを有機溶媒、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで０．１～５重量％の濃度に希釈したものを用いることができる。

【００４２】次に、基板上に塗布したペーストの膜を乾燥する。通常、７０～１２０℃で、数分から１時間加熱して溶媒類を蒸発させることにより行なう。

【００４３】乾燥後、フォトリソグラフィ法により、回路パターンを有するフィルムあるいはクロムマスクなどのマスクを用いて紫外線を照射して露光し、感光性ペーストを硬化する。露光条件は導体膜の厚みなどによって異なるが、通常、５～１００ｍＷ／ｃｍ^２の出力の超高圧水銀灯を用いて１～３０分間露光を行なう。この際使用される活性光源はたとえば紫外線、電子線、Ｘ線などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。なかでも超高圧水銀灯が好適である。

【００４４】次に現像液を用いて露光によって硬化していない部分を除去し、いわゆるネガ型の回路パターンを形成する。現像は浸漬法やスプレー法で行なう。現像液としては前記の側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物及び光重合開始剤の混合物を溶解可能な有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。またアクリル系共重合体の側鎖にカルボキシル基が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリ水溶液の具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常０．５～１０重量％、より好ましくは０．１～５重量％である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、露光部を腐食させるおそれがあり良くない。

【００４５】本発明の感光性導電ペーストの調合、印

刷、露光、現像工程では紫外線を遮断できるところで行う必要がある。紫外線を遮断しない場合、ペーストや塗布膜が紫外線によって光硬化してしまい、本発明の効果を発揮できる導体膜が得られない。

【００４６】現像後、塗布膜を空气中で焼成する。焼成条件としては特に限定されないが、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物あるいは溶媒などの有機物が完全に酸化、蒸発する好ましい条件として４００～５５０℃で１～３時間保持後、６００～１０００℃で焼成し、セラミックス基板上に焼き付けることが好ましい。

【００４７】本発明の感光性導電ペーストを用いて回路パターンを形成した場合、例えば導体膜の厚みが５～６０μｍにおいて導体の線幅が１０～６０μｍ、導体間の線間隔１０～６０μｍのものが得られる。

【００４８】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、下記の実施例において濃度はとくに断らない限りすべて重量部で表わす。

【００４９】実施例１～２０

A. 導電性粉末

導電性粉末１（Ａｇ粉末）

球状、平均粒子径１．５μｍ、比表面積０．１５ｍ^２／ｇ

導電性粉末２（Ａｇ粉末）

球状、平均粒子径３．０μｍ、比表面積０．３２ｍ^２／ｇ

導電性粉末３（Ａｇ粉末）

球状、平均粒子径４．０μｍ、比表面積０．２０ｍ^２／ｇ

導電性粉末４（Ａｇ粉末）

球状、平均粒子径１．５μｍ、比表面積０．２８ｍ^２／ｇ

導電性粉末５（Ａｇ（８０）－Ｐｄ（２０）粉末）

球状、平均粒子径２．０μｍ、比表面積１．４０ｍ^２／ｇ

導電性粉末６（Ｐｄ粉末）

球状、平均粒子径１．０μｍ、比表面積１．６０ｍ^２／ｇ

導電性粉末７（Ａｕ（７５）－Ｐｄ（２５）粉末）

球状、平均粒子径０．８μｍ、比表面積３．５０ｍ^２／ｇ

導電性粉末８（Ａｕ（８０）－Ｐｔ（２０）粉末）

球状、平均粒子径１．０μｍ、比表面積３．００ｍ^２／ｇ

導電性粉末９（Ｐｔ（４０）－Ｐｄ（２０）－Ａｕ（４０）粉末）

球状、平均粒子径０．９μｍ、比表面積２．５ｍ^２／ｇ

B. 側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有す

るアクリル系共重合体（以下、ポリマーバインダーと略す）

ポリマーバインダー1；40%のメタアクリル酸、30%のメチルメタアクリレートおよび30%のスチレンの共重合体に対して0.4当量（40%に相当する）のグリシジルアクリレートを付加反応させたポリマー、酸価は150mg KOH/g

ポリマーバインダー2；30%のメタアクリル酸、35%のエチルメタアクリレートおよび35%のスチレンの共重合体に対して0.3当量のクロライドアクリレートを付加反応させたポリマー、酸価は70mg KOH/g

C. 光反応性化合物（以下、モノマーと略す）

モノマー1；トリメチロール・プロパン・トリアクリレート

モノマー2；2-ヒドロキシエチルアクリレート；プロ

ピレングリコールジアクリレートを1：2の割合で混ぜたもの。

【0050】D. ガラスフリット

ガラスフリット1（成分モル%）；酸化カルシウム（5.0）、酸化亜鉛（28.1）、酸化ホウ素（25.0）、二酸化ケイ素（22.8）、酸化ナトリウム（8.8）、酸化ジルコニウム（4.5）、アルミナ（5.8）

ガラスフリット2（成分重量%）；酸化ジルコニウム（42）、酸化ホウ素（24）、二酸化ケイ素（21）、酸化リチウム（7）、アルミナ（4）およびその他の酸化物（2）

E. 金属酸化物

金属酸化物1；CuO

金属酸化物2；NiO

F. 溶媒

γ-ブチロラクトンとエチルセロソルブとの混合溶液

G. 光重合開始剤

α-アミノ・アセトフェノン

H. 感光性導電性ペーストの製造

a. 有機ビヒクルの作製

溶媒およびポリマーバインダーを混合し、攪拌しながら80℃まで加熱しすべてのポリマーバインダーを均質に溶解させた。ついで溶液を室温まで冷却し、光重合開始剤を加えて溶解させた。その後溶液を400メッシュのフィルターを通過し、濾過した。このときの溶媒の量としては、得られるペーストの粘度が2万～5万cpsの範囲になるようにした。

【0051】b. ペースト作製

上記の有機ビヒクルに導電性粉末、モノマー、金属酸化物粉末およびガラスフリットを所定の組成となるように添加し、3本ローラで混合・分散してペーストを作製した。ペーストの組成を表1～表3に示す。

【0052】c. アルミナ基板の表面処理

表面処理液として（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシランのイソプロピルアルコールの1重量%溶液を用いる。次にこの溶液1.5mlをアルミナ基板上に落とし、スピナーで回転数3000rpmで10秒で塗布した後、100℃で30分間保持し、乾燥して表面処理を行った。

【0053】d. 印刷

上記のペーストを250メッシュスクリーンを用いて、表面処理を施したアルミナ基板（100mm角、厚み0.5mm）上に70mm角の大きさにベタに印刷し、80℃で40分間乾燥した。乾燥後の塗布膜の厚みは導電性粉末、ポリマーバインダー、モノマーの種類によって異なるが、12～20μmであった。

【0054】e. 露光、現像

上記で作製した塗布膜を10～60μmの範囲で5μm間隔のファインパターンを形成したクロムマスクを用いて、上面から50mW/cm²の出力の超高圧水銀灯で紫外線露光した。次に25℃に保持したモノエタノールアミンの1重量%の水溶液に浸漬して現像し、その後スプレーを用いて光硬化していないヴィアホールを水洗浄した。

【0055】f. 焼成

アルミナ基板上に印刷した塗布膜を空气中、500℃で1時間の脱バインダー焼成を行い、ポリマーバインダー、モノマー、光重合開始剤および溶媒を蒸発させた後、850～1000℃にて0.5時間焼結させ、導体膜を作製した。焼成温度を表1～3に示す。

【0056】g. 評価

焼成後の導体膜について膜厚、解像度、比抵抗を測定し、評価した。膜厚はマイクロメータで測定した。解像度は導体膜を顕微鏡観察し、10～60μmのラインが直線で重なりなくかつ再現性が得られるライン間隔を最も微細なライン間隔として決定した。比抵抗は4端子法で30mAの電流下で起電力を測定して抵抗を求めた。これらの測定値を表1～3に示す。

【0057】

【表1】

表1

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
導電性粉末1	85					
導電性粉末2		85				
導電性粉末3			85			
導電性粉末4				80		
導電性粉末5					85	
導電性粉末6						85
ネビマ-ハ-インター1	6.5	6.5	6.5	9	6.5	6.5
モノマー1	6.5	6.5	6.5	9	6.5	6.5
ガラスフリット1	1.5	1.5	1.5	1	1.5	2
金属酸化物1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0
光重合開始剤	1.3	1.3	1.3	1.8	1.3	1.3
焼成温度(℃)	800	800	800	800	900	950
膜厚(μm)	12	14	15	13	14	13
解像度(μm)	40	20	45	30	50	60
比抵抗(μΩ・cm)	5.0	3.0	3.2	8.0	20	15

【0058】

【表2】

表2

成分	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
導電性粉末1 導電性粉末7 導電性粉末8 導電性粉末9	80	80	80	75	85	80	80
α-シアノインゲ-1 α-シアノインゲ-2	9	9	9	12	7	9	9
モノマー1 モノマー2	9	9	9	11	6	9	9
ガラスフリット1 ガラスフリット2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2
金属酸化物1 金属酸化物2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25 0.25	
光重合開始剤	1.8	1.8	1.8	2.3	1.3	1.8	1.8
焼成温度(℃)	900	950	950	800	800	800	800
膜厚(μm)	14	13	12	14	13	14	14
解像度(μm)	60	60	60	15	30	20	20
比抵抗(μΩ・cm)	12	7	8	9	2.7	3.2	3.5

【0059】

* * [表3]

表3

成分	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
導電性粉末1 導電性粉末4 導電性粉末5	80	85	80	80	80	80	80
α-シアノインゲ-1 α-シアノインゲ-2	9	6	12	8	8	8	9
モノマー1 モノマー2	8	6	5	8	8	8	9
ガラスフリット2	2.5	2	2	4	3	2	2
金属酸化物1 金属酸化物2	0.5	1	1		1	2	
光重合開始剤	2.0	1.5	2.2	2.0	1.4	1.4	1.8
焼成温度(℃)	900	900	900	900	850	850	850
膜厚(μm)	14	14	13	14	14	13	14
解像度(μm)	30	40	30	30	30	30	30
比抵抗(μΩ・cm)	8.5	6.5	8.0	8.2	18	17	4.0

【0060】このように光硬化性の樹脂を含む導電性ペーストを用いてフォトリソグラフィー法により線幅/線

間隔が60 μ m/60 μ m以下の微細パターンでかつ低抵抗を有する回路パターンが得られるのでとくにセラミックス多層基板やハイブリッドICの小型化、高密度化に有利である。

【0061】比較例1～8

ポリマーバインダーとして、ポリマーバインダー3、4を用いた以外は実施例と同様に行った。ペーストの組成および評価結果を表4に示す。酸価210mg KOH/gの場合は、現像のコントロールが難しく、塗布膜が基板から剥離してしまった。また、酸価30mg KOH/gの場合は、未露光部が十分溶解せず、現像不良となつ*

＊た。

【0062】ポリマーバインダー3；40%のメタクリル酸、30%のメチルメタクリレートおよび30%のステレンの共重合体にして0.1当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させたポリマー、酸価は210mg KOH/g

ポリマーバインダー4；10%のメタクリル酸、90%のメチルメタクリレートの共重合体に対して0.8当量グリシジルメタクリレートを付加反応させたポリマー、酸価は30mg KOH/g

【表4】

表4

成分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
導電性粉末1	80		80	85	80		80	
導電性粉末2								
導電性粉末3		80				80		80
ポリマーバインダー3	9.0	9.0	9.0	7.0				
ポリマーバインダー4					9.0	9.0	12.0	12.0
モノマー1	9.0	9.0		7.0	9.0	9.0	6.0	
モノマー2			9.0					6.0
ガラスフリット1	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	
ガラスフリット2								2.0
光重合開始剤	1.4	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4
焼成温度(℃)	800	800	800	800	800	800	800	800
膜厚(μ m)	1.4	1.4	1.3	1.8	1.2	1.0	1.1	1.2
解像度	剥離	剥離	剥離	剥離	現像不良	現像不良	現像不良	現像不良
比抵抗($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	4.5	4.5	4.0	5.5	5.0	4.0	5.0	4.5

【0063】

【発明の効果】本発明は上述のごとく構成したので微細パターンが確実に形成できるうえ、配線パターンのかすれや線幅の上下差、および線幅のだれなども確実に防止することができる。また配線抵抗を低くできるため通信※

※機などの高周波での伝達損失を低減することができる。

この結果、高い信頼性を得ることができ、高密度なセラミックス多層配線基板やハイブリッドICの小型化、高密度化を可能にするものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

G03F 7/038

H01B 1/22

H01L 23/12

H05K 1/09

FI

G03F 7/038

H01B 1/22

H05K 1/09

H01L 23/12

A

D

Z

Q